

Commentationes

Sur le calcul du P_k des premiers états excités singulet et triplet du β naphthol et de la β naphthylamine

J. BERTRAN, J. J. DANNENBERG*, R. LEUTE, C. PONCE,
O. CHALVET, ET R. DAUDEL

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, Rue du Maroc, Paris 19ème

Reçu le 5 janvier 1970

Calculation of the P_k Values of the First Excited Singlet and Triplet States of β -Naphthol and β -Naphthylamine

On the basis of the "cycle of Förster" the P_k values of the excited singlet and triplet states of β -naphthylamine and β -naphthol are determined. In the case of the latter molecule a model is proposed in order to calculate the anion of β -naphthol, which is found in classical equilibria.

En suivant la méthode dite du «cycle de Förster», on détermine au moyen des méthodes de la Chimie Quantique les valeurs des P_k des états excités singulet et triplet de la β -naphthylamine et du β -naphthol. Dans le cas de cette dernière molécule, on propose un modèle pour décrire l'ion β -naphtolate intervenant dans les équilibres classiques étudiés.

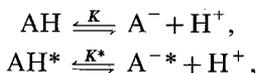
Ausgehend vom „Försterzyklus“ werden auf quantenmechanische Weise die P_k -Werte der angeregten Singulett- und Triplettzustände des β -Naphthylamins und des β -Naphthols bestimmt. Im Fall des letzteren Moleküls wird ein Modell zu Berechnung des β -Naphtholations, das bei dem untersuchten Gleichgewicht auftritt, vorgeschlagen.

Introduction

Dans la première partie de ce travail [1] nous avons étudié la force des acides et des bases dans leurs premiers états excités singulet ou triplet en nous bornant à une interprétation qualitative et en essayant de dégager des critères généraux permettant d'interpréter les résultats des mesures expérimentales. Dans cette deuxième partie, nous essaierons le calcul quantitatif ou semi-quantitatif des P_k des états excités.

La méthode dite du «cycle de Förster», permet d'évaluer les variations du P_k lorsque la molécule passe de son état fondamental à ses premiers états excités singulet ou triplet.

Les méthodes de la mécanique quantique permettent de calculer les grandeurs nécessaires pour l'emploi du cycle de Förster; dans ces conditions, on est amené à comparer les constantes d'acidité correspondant aux équilibres suivants:



* J. J. Dannenberg tient à remercier le National Institute of General Medical Science de l'attribution d'une bourse post-doctorale.

où:

$$K = f \cdot e^{-\frac{E_{A^-} - E_{AH}}{\chi^T}}, \quad (1)$$

$$K^* = f^* \cdot e^{-\frac{E_{A^{*-}} - E_{AH^*}}{\chi^T}}. \quad (2)$$

Expression dans lesquelles f et f^* sont respectivement les rapports des fonctions de partition et E_{A^-} , $E_{A^{*-}}$, E_{AH} , E_{AH^*} les énergies de la base conjuguée et de l'acide respectivement dans l'état fondamental et l'état excité. On a:

$$\frac{K^*}{K} = \frac{f^*}{f} e^{-\frac{(E_{A^{*-}} - E_{A^-}) - (E_{AH^*} - E_{AH})}{\chi^T}}. \quad (3)$$

Dans cette expression les quantités $(E_{A^{*-}} - E_{A^-})$ et $(E_{AH^*} - E_{AH})$ ne sont que les énergies d'excitation ΔE_{A^-} et ΔE_{AH} de la base conjuguée et de l'acide.

Lorsque l'on calcule les constantes d'équilibre relatives d'une série de molécules appartenant à une même «famille» on admet généralement que le rapport des fonctions de partition est constant. Dans le cas considéré ici, il suffit d'admettre que les états électroniques d'une même molécule définissent une famille pour justifier la même approximation.

Cette approximation est d'ailleurs en partie incluse dans l'hypothèse de la variation constante de l'entropie [2] introduite dans l'emploi du cycle de Förster car:

$$\Delta S = R L f + R T \frac{d L f}{d T} - \frac{d \Delta E_s(T)}{d T}. \quad (4)$$

La constante de l'entropie impose: outre la constance du rapport des fonctions de partition, la constance de la dérivée de l'énergie de solvation par rapport à la température; or cette dernière condition est très difficile à remplir et discutée [3].

D'une façon classique les exposants des expressions (1) et (2) se développent en plusieurs termes [4]:

$$E_{A^-} - E_{AH} = \Delta E_v + \Delta E_d + \Delta E_l + \Delta E_{nl} + \Delta E_s(T). \quad (5)$$

Les ΔE sont respectivement des différences de divers types d'énergie au zéro absolu entre la base conjuguée et l'acide.

- ΔE_v est relatif à l'énergie de vibration,
- ΔE_l est relatif à l'énergie du système localisé,
- ΔE_d est relatif à l'énergie du système délocalisé,
- ΔE_{nl} est relatif à l'énergie entre atomes non liés (Ex. encombrement stérique),
- $\Delta E_s(T)$ est relatif à l'énergie de solvation.

Nous conviendrons de noter $\Delta \varepsilon$ les énergies de transition électronique et ΔE les différences entre l'énergie de l'acide ou de la base et l'énergie de la base conjuguée ou de l'acide conjugué réciproquement. Formellement la constante d'équilibre acido-basique dépend des variations de tous ces termes. Mais ici, comme nous

l'avons déjà dit, nous nous intéressons à évaluer les variations du P_K lorsque la molécule passe de son état fondamental à son état fondamental à son état excité, intuitivement on sent bien que parmi ces termes certains vont prendre une importance prépondérante: en particulier dans le cas des molécules conjuguées, le terme ΔE_d jouera un rôle de premier plan et les variations de ce seul terme risquent bien d'être une bonne approximation des variations de l'énergie totale.

Finalement, nous avons alors:

$$\Delta p_K = p_{K^*} - p_K = \frac{\Delta \varepsilon_{Ad} - \Delta \varepsilon_{AHd}}{2,303 \chi T} \quad (6)$$

Calcul des énergies de transitions électroniques

Si la base conjuguée et l'acide correspondaient à deux molécules neutres, le problème serait trivial.

Malheureusement la base conjuguée correspond à un ion négatif et la détermination des fonctions d'onde des ions est déjà un problème en soi.

Mataga [6, 7] a étudié le cas des ions positifs plus explicitement l'effet de la protonation sur les transitions électroniques de la pyridine et de la pyrazine à l'aide d'un modèle dit «électrostatique». Dans ce modèle on ajoute au potentiel de coeur, le potentiel électrostatique créé par la charge positive du proton placé au voisinage de l'atome d'azote de la molécule neutre.

Le calcul du P_K des états excités de la quinoleine et de l'acridine a [8] été fait en représentant les ions par le modèle électrostatique. Le calcul des différentes fonctions d'onde a été réalisé en suivant la méthode de Pariser-Parr-Pople complétée par une large interaction de configuration. Dans le Tableau 1, on confronte les valeurs obtenues avec les mesures expérimentales. Les valeurs théoriques des P_K des états excités qui figurent dans ce tableau ont été obtenues en ajoutant aux valeurs expérimentales des P_K des états fondamentaux correspondants la quantité ΔP_K calculés à l'aide de la formule (6).

Le bon accord entre résultats de calcul et de mesure nous a incité à suivre une voie parallèle pour la représentation des ions négatifs.

Dans l'étude de la constante d'acidité du β -naphthol et de la β -naphthylamine, nous sommes en présence d'un phénomène de déprotonation.

Au départ du proton l'atome d'hydrogène abandonne une charge qui serait en grande partie récupérée par l'atome d'oxygène ou l'atome d'azote. Dans les ions ainsi formés, les atomes d'oxygène ou d'azote vont se trouver porteurs

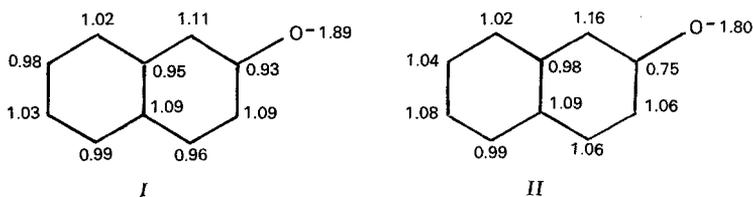
Tableau 1. Valeurs des P_K

Etat fondamental (Données expérimentales)	Premier Etat singulet excité		Premier Etat triplet	
	Données experimentales	Valeurs théoriques	Données expérimentales	Valeurs théoriques
Quinoleine 5,1	—	10,8	6,0	6,2
Acridine 5,5	10,6	10,7	5,6	3,6

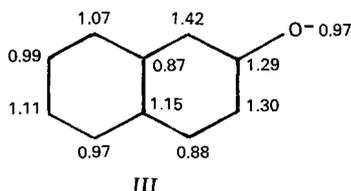
d'une pseudo paire libre supplémentaire représentable par un hybride sp^2 ; et l'on peut admettre que cette orbitale recouvre en partie la place où se trouvait l'atome d'hydrogène.

Si on admet ce qui précède, on peut penser représenter le coeur de l'ion formé, en ajoutant au coeur de la molécule neutre un terme décrivant le potentiel électrostatique dû à la charge abandonnée par l'hydrogène au moment de la formation de l'ion; cette charge étant centrée à la place occupée par l'hydrogène dans l'acide.

Afin d'éprouver ce modèle, nous avons réalisé des calculs dans les cas du β -naphthol et de la β -naphtylamine à l'aide de techniques qui tiennent compte de toutes les orbitales et de tous les électrons de valence sans introduire aucune hypothèse sur la réorganisation du coeur. A titre d'exemple, nous avons fait figurer sur les diagrammes suivants les charges π obtenues à partir de la méthode CNDO/2 et du modèle électrostatique traité en suivant la technique de Pariser-Parr-Pople (II).



On peut voir que le modèle électrostatique reproduit d'une manière satisfaisante la distribution des charges π . De toute façon, cette distribution est plus réaliste que celle obtenue à partir d'un modèle supposant que dans l'ion négatif l'atome d'oxygène est devenu du type cétonique (III):



Pour la molécule de β -naphthol on a utilisé les distances et les angles mesurés [17]. Comme on ne possède pas de résultats pour la β -naphtylamine, nous avons admis que dans ces molécules le noyau naphthalénique avait la même structure que dans le β -naphthol.

Pour la β -naphtylamine, la distance CN a été prise égale à 1,43 Å, pour les ions les distances C-O et C-N ont été admises égales à 1,23 Å et 1,32 Å, réciproquement.

Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les spectres du β -naphthol et de la β -naphtylamine.

$$\begin{array}{lll}
 W_{2p} \text{ oxygène} = -33 \text{ eV} & \gamma_{\text{OO}} = 21,53 \text{ eV} & \beta_{\text{CO}}^{\text{coeur}} = -2,1 \text{ eV}, \\
 W_{2p} \text{ azote} = -25 \text{ eV} & \gamma_{\text{NN}} = 15,92 \text{ eV} & \beta_{\text{CO}}^{\text{coeur}} = -2,58 \text{ eV}.
 \end{array}$$

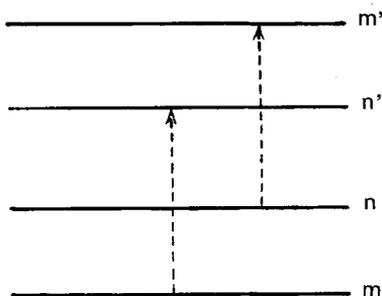


Fig. 1

Tableau 2

Molécule	ΔpK_s	ΔpK_T
β -naphтол	- 6,04	- 2,07
β -naphтыlamine	- 18,8	- 14,9

Pour la détermination des β -coeur des ions nous avons admis la proportionnalité entre les intégrales β et les intégrales de recouvrement, ce qui amène à :

$$\beta_{CO}^{coeur} = -3 \text{ eV}, \quad \beta_{CN}^{coeur} = -3,64 \text{ eV}.$$

Les calculs ont été menés dans le cadre de la méthode de Pariser-Parr suivie d'une interaction de configurations.

Notre choix de configurations a été inspiré par le critère suivant: dans le cadre de l'approximation π , la méthode des interactions de configurations menées dans une base complète, appliquée à un hydrocarbure alternant pair conduit pour tous les états excités singulets et triplets à des charges unitaires. Pour conserver cette propriété dans le cas d'une base tronquée, il faut que les configurations soient choisies par paire. Par exemple, si l'on tient compte de la configuration correspondant à la promotion $n \rightarrow m'$ il faudra nécessairement prendre en considération celle correspondant à $m \rightarrow n'$ si l'on veut garder les charges unitaires, en d'autres mots, tenir compte des groupes de configurations énergétiquement dégénérées (voir Fig. 1). Dans le cas des molécules étudiées ici, ce type de dégénérescence est levée, on ne conserve qu'une pseudo-dégénérescence; mais en s'inspirant du critère mentionné ci-dessus pour le choix des configurations, on obtient des transferts de charges intra-moléculaires physiquement raisonnables.

A partir des énergies de transitions électronique fondamental \rightarrow singulet et fondamental \rightarrow triplet, calculées pour la molécule neutre et pour l'ion négatif, on obtient la variation des P_K sur le premier état excité singulet et sur le premier état excité triplet à l'aide de la formule (6). Le Tableau 2 contient les résultats obtenus pour le le β -naphтол et la β -naphтыlamine.

Tableau 3

Molécules	Q_F	Q_T	Q_S
β -naphтол	1,8293	1,6301	1,6428
Ion négatif	1,7960	1,6640	1,6636
β -naphtylamine	1,7426	1,4779	1,4859
Ion négatif	1,3484	1,1146	1,1139

Tableau 4

Molécule	P_F	P_S	ΔP
β -naphтол	0,4040	0,5001	+0,0961
Ion négatif	0,4969	0,6099	+0,1130
β -naphtylamine	0,4997	0,5924	+0,0927
Ions négatif	0,8150	0,8119	-0,0031

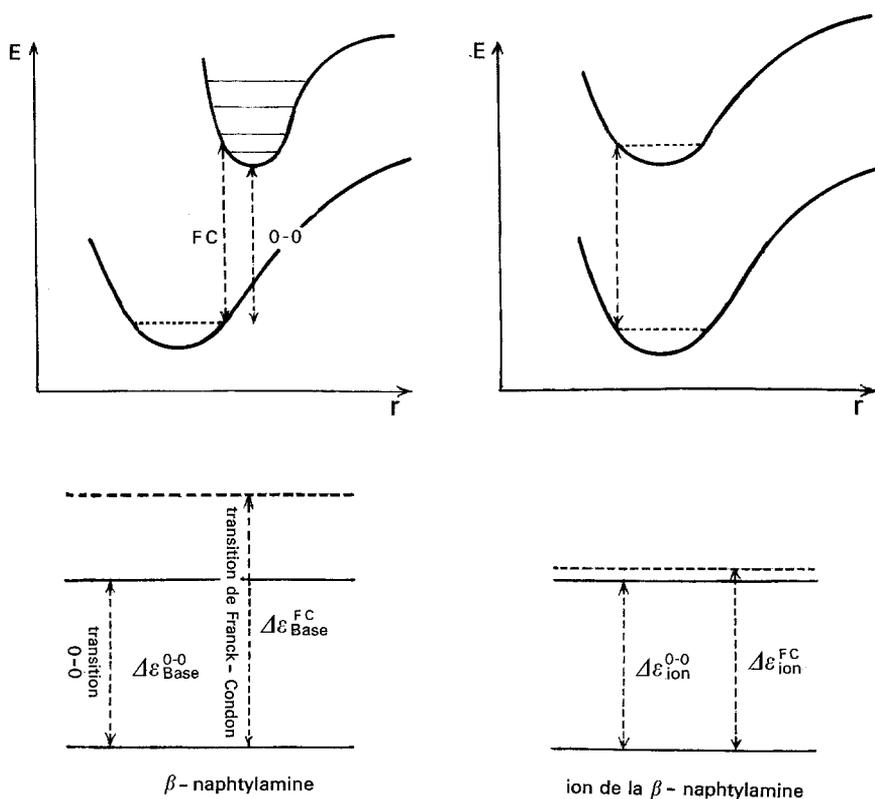


Fig. 2

Le Tableau 3 contient la distribution de charge π sur l'hétéroatome dans les différents états électroniques de la molécule neutre et de l'ion négatif.

L'excitation est accompagnée aussi bien pour la molécule neutre que pour l'ion négatif d'un important transfert de charge de l'hétéroatome à l'hydrocarbure conjugué. Dans ces conditions, les liaisons C-O et C-N doivent subir les plus forts changements de longueur après l'excitation. La variation de l'indice de liaison entre l'hétéroatome et le carbone adjacent peut mettre en évidence ces changements géométriques. Le Tableau 4 représente les valeurs de l'indice de liaison entre l'hétéroatome et le carbone voisin dans l'état fondamental et le premier état excité singulet, ainsi que sa variation entre ces deux états électroniques.

On constate une variation de l'indice de liaison similaire pour le β -naphtol et pour son ion négatif, ce qui justifie le remplacement des transitions $0 \rightarrow 0$ par des transitions de Franck-Condon dans l'application de la formule (6). Au contraire, les variations relatives d'indice de liaison, et par conséquent, de longueur de liaison sont plus marquées pour la β -naphtylamine et son ion; le remplacement de la transition $0 \rightarrow 0$ par la transition de Franck-Condon doit donc conduire à exagérer les variations du pK entre état fondamental et état excité singulet (Fig. 2). Pour la β -naphtylamine une variation du pK de l'ordre de 15 unités au lieu de 18,8 semble plus raisonnable si l'on se rappelle qu'une énergie de 0,2 eV correspond à une variation de 3,5 unités pK .

D'après le Tableau 4, sous l'influence de la lumière, les positions d'équilibre des atomes sont plus perturbées pour la β -naphtylamine que pour son ion. Les schémas de la Fig. 2 donnent une représentation de ce phénomène. On voit aisément que:

$$(\Delta \varepsilon_{\text{base}}^{FC} - \Delta \varepsilon_{\text{acide}}^{FC}) > (\Delta \varepsilon_{\text{base}}^{00} - \Delta \varepsilon_{\text{acide}}^{00}).$$

Donc, d'après la formule (6) $\Delta pK^{FC} > \Delta pK^{00}$.

Discussion des résultats

Le Tableau 5 résume les valeurs expérimentales du pK du β -naphtol sur les différents états électroniques et les résultats théoriques obtenus:

Il ressort de ce tableau un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats théoriques. La théorie suggère un pK du premier état triplet proche

Tableau 5

pK_F	pK_F		pK_T	
	Expériment.	Théorique	Expériment.	Théorique
9,5 ^a	3,1 ^a	3,46	7,7 ^a	7,43
	5,7 ^b			

^a Valeurs contenues dans la Réf. [21].

^b Réf. [22]. Cette valeur a été obtenue en suivant la technique du cycle de Förster en utilisant les spectres d'absorption. L'emploi d'une moyenne des spectres d'absorption et de fluorescence donne des valeurs similaires à celles obtenues par la méthode cinétique, et à la valeur a.

du pK de l'état fondamental et bien différent du pK du premier état excité singulet. Si l'on regarde le Tableau 3, la charge sur l'oxygène est presque la même dans les premiers états excités singulet et triplet, en raison du fait que la première configuration monoexcitée a le principal poids dans les deux états. La différence de force acide du β -naphthol sur le premier état excité singulet et le premier état excité triplet est bien interprétée théoriquement à partir des grandeurs énergétiques, malgré une distribution de charge similaire dans les deux états.

La divergence des valeurs expérimentales en ce qui concerne le pK du premier état excité singulet du β -naphthol doit être analysée. L'application du cycle de Förster peut se faire à partir des données du spectre d'absorption [3, 23] ou du spectre de fluorescence [24, 25] ou finalement de la moyenne des deux [26, 29]. Tandis que l'emploi de la moyenne des spectres d'absorption et de fluorescence donne des valeurs similaires à la méthode cinétique, l'emploi des spectres d'absorption ou de fluorescence donne des valeurs bien différentes [22]. L'origine d'une telle différence réside dans le grand écart entre les spectres d'absorption et de fluorescence du β -naphtholate [26]. Un phénomène à souligner est l'effet hypsochrome du spectre de fluorescence à une très basse température [30]. Wehry et Rogers [22] suggèrent qu'un fort effet de relaxation du solvant après l'excitation est empêché par un milieu gelé, comme explication de l'écart anormalement grand observé entre les spectres d'absorption et de fluorescence.

Nos résultats théoriques semblent aboutir à une interprétation similaire. La relaxation interne vers la conformation d'équilibre après l'excitation présente une valeur similaire dans la molécule neutre et dans l'ion négatif.

Il semble donc logique de chercher l'origine des écarts anormaux entre spectres d'absorption et de fluorescence dans une différence des relaxations du solvant. Nos calculs ne tiennent pas compte de l'effet de solvant; et il ne nous semble pas étonnant qu'ils s'accordent mieux avec les résultats obtenus par l'introduction de la moyenne des données tirées des spectres d'absorption et de fluorescence dans le cycle de Förster, manière de faire qui, dans une certaine mesure, diminue l'importance des effets de solvant. La Fig. 3 permet de mieux comprendre cette remarque en montrant ce que *serait* l'effet du solvant dans un cas fictif où les niveaux vibrationnels n'introduiraient pas de décalage entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence.

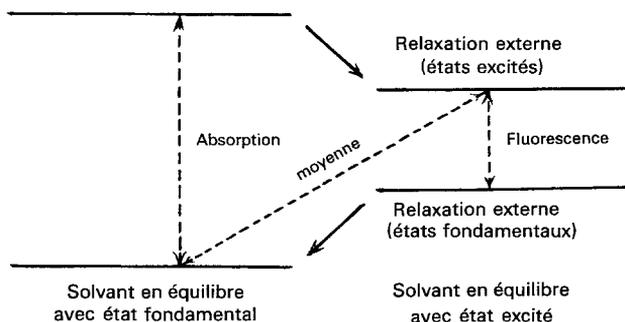


Fig. 3

Si on admet que les relaxations du solvant introduisent des énergies sensiblement équivalentes pour les états excités et l'état fondamental, on a :

$$\Delta\varepsilon \text{ absorption} = \Delta\varepsilon \text{ fluorescence} + 2 \quad (\text{energie de relaxation du solvant}).$$

La moyenne correspond à :

$$\Delta\varepsilon \text{ fluorescence} + 1 \text{ fois} \quad (\text{l'énergie de relaxation du solvant}).$$

Pour la β -naphtylamine, en tant qu'acide faible, il faut s'attendre à un comportement beaucoup plus acide sur le premier état excité singulet selon le résultat théorique. Le pK de l'aniline est de 27 unités, et on peut attribuer une valeur similaire à la β -naphtylamine. Une diminution de 15 unités donne un pK d'environ 12 sur le premier état excité singulet. Ceci signifie qu'à un pH de 12 la concentration de l'ion négatif devrait être égale à la concentration de la molécule neutre dans cet état excité. Dans le spectre de fluorescence, on doit pouvoir observer le spectre de l'ion négatif à un pH très basique. Förster a observé une nouvelle bande à partir de un pH de 12 [31]. La longueur d'onde correspond bien à la transition électronique calculée pour l'ion négatif. Un calcul sur l'aniline avec les mêmes paramètres et l'emploi du modèle électrostatique pour représenter l'ion négatif a donné une diminution du pK sur le premier état excité singulet de 14 unités. Gerey et Pouyet [32] ont observé une nouvelle bande dans le spectre de fluorescence à un pH très basique, dont la longueur d'onde correspond bien à la longueur d'onde calculée pour la transition électronique de l'ion négatif.

En conclusion, il semble que l'emploi du modèle électrostatique pour représenter des ions négatifs permet d'obtenir des valeurs théoriques du pK sur les différents états électroniques d'un ordre de grandeur correct. Etant donné la grande sensibilité du pK , à la précision des calculs, il ne faut pas donner une signification trop quantitative aux résultats obtenus. D'ailleurs, la même remarque s'applique aux mesures expérimentales, en raison de la sensibilité des résultats à la technique utilisée pour les obtenir.

Références

1. Bertran, J., Chalvet, O., Daudel, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) (1969).
2. Chalvet, O., Daudel, R., Peradejordi, F.: J. Chim. physique **59**, 709 (1962).
3. Jaffe, H. H., Jones, H. L.: J. org. Chemistry **30**, 964 (1965).
4. Daudel, R.: Théorie quantique de la réactivité chimique. Paris: Gauthiers-Villars 1967.
5. — Lefebvre, R., Moser, C.: Quantum chemistry. Interscience Publishers 1959.
6. Mataga, S., Mataga, N.: Z. physik. Chem. **19**, 231 (1959).
7. —, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 511—521 (1959).
8. Cetina, R., Peradejordi, F., Chalvet, O., Daudel, R.: C.R. Acad. Sci. (Paris) **264 C**, 874 (1967).
9. Goepfert-Mayer, M., Sklar, A. L.: J. chem. Physics **6**, 645 (1938).
10. Hoffmann, R.: J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).
11. — J. chem. Physics **40**, 2745 (1964).
12. Pople, J. A., Santry, D. P., Segal, G. A.: J. chem. Physics **43**, S 129 (1965).
13. — — — J. chem. Physics **43**, S 136 (1965).
14. — Segal, G. A.: J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
15. — Gordon, M.: J. Amer. chem. Soc. **89**, 4253 (1967).
16. Kroto, H. W., Santry, D. P.: J. chem. Physics **47**, 792 (1967).

17. Interatomic Distances, special publication, n° 18. London: The Chemical Society 1965.
18. Förster, L. S., Nishimoto, K.: J. Amer. chem. Soc. **87**, 1459 (1965).
19. Nishimoto, K., Förster, L. S.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 155 (1966).
20. Bloor, J. E., Daykin, P. N., Boltwood, P.: Canad. J. Chem. **42**, 121 (1964).
21. Jackson, G., Porter, G.: Proc. Roy. Soc. (London) A **260**, 13 (1960).
22. Wehry, E. L., Rogers, L. B.: Spectrochim. Acta **21**, 1976 (1965).
23. Jaffe, H. H., Beveridge, D. L., Jones, H. L.: J. Amer. chem. Soc. **86**, 2932 (1964).
24. Haylock, J. C., Mason, S. F., Smith, B. E.: J. chem. Soc. (London) **1963**, 4897.
25. Beens, H., Grelimann, K. H., Gurr, M., Weller, A. H.: Discuss. Faraday Soc. **39**, 183 (1965).
26. Weller, A. H.: Z. Elektrochem. **56**, 662 (1952).
27. Weller, A. H.: Progress in reaction kinetics, Vol. 1. Pergamon Press 1961.
28. Bartok, W., Lucchesi, P. J., Snider, N. S.: J. Amer. chem. Soc. **84**, 1842 (1962).
29. — Hartman, R. B., Lucchesi, P. J.: Photochemistry and Photobiology **4**, 490 (1965).
30. Hercules, D. M., Rogers, L. B.: J. physic. Chem. **64**, 397 (1960).
31. Förster, T.: Z. Elektrochem. **54**, 531 (1950).
32. Gerey, G., Pouyet, B.: C.R. Acad. Sci. (Paris) **262** C, 885 (1966).

Professor R. Daudel
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc
F-75 Paris 19ème